

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2001年4月5日 (05.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/23470 A1

(51) 国際特許分類: C08L 27/12, C08K 5/00, C08L 21/00

〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/06631

(72) 発明者; および

(22) 国際出願日: 2000年9月27日 (27.09.2000)

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 入江貞成 (IRIE, Sadashige) [JP/JP]. 三村和義 (MIMURA, Kazuyoshi) [JP/JP]. 西林浩文 (NISIBAYASHI, Hirofumi) [JP/JP]. 田中宏幸 (TANAKA, Hiroyuki) [JP/JP]. 野口剛 (NOGUCHI, Tsuyoshi) [JP/JP]. 岸根 充 (KISHINE, Mitsuru) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願平11/277995 1999年9月30日 (30.09.1999) JP

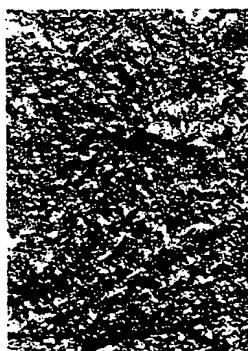
(74) 代理人: 朝日奈宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka (JP).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP];

[続葉有]

(54) Title: TRANSPARENT ELASTOMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 透明なエラストマー組成物



1 μm

(57) Abstract: A transparent elastomer composition which is obtained by co-coagulating an emulsion of fine fluororesin particles having an average particle diameter of 20 to 150 nm and an emulsion of elastomer particles and in which the fine fluororesin particles are evenly and finely dispersed in the elastomer. The composition gives an elastomer molding in which the fine fluororesin particles are evenly and finely dispersed in the elastomer and which is excellent in mechanical strength, wearing resistance, transparency, etc.

(57) 要約:

WO 01/23470 A1

平均粒径が20～150nmのフッ素樹脂微粒子のエマルションとエラストマー粒子のエマルションを共凝析することにより得られ、フッ素樹脂微粒子がエラストマー中に均一に微分散した透明なエラストマー組成物であって、フッ素樹脂微粒子がエラストマー中に均一に微分散しており、機械的強度、耐摩耗性、透明性などに優れるエラストマー成形品を提供する。

BEST AVAILABLE COPY



(81) 指定国(国内): CN, JP, KR, SG, US.

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:

— 國際調査報告書

## 明 紹 書

透明なエラストマー組成物技術分野

本発明は、エラストマーとフッ素樹脂微粒子との透明な組成物、たとえば含フッ素エラストマーをマトリックスとし、これにフッ素樹脂微粒子が微細に分散している透明なエラストマー組成物に関する。このエラストマー組成物は機械的強度が向上した成形物を提供でき、各種の成形品のベースエラストマーとして有用である。また、組成物に添加する添加剤を選択することにより、さらに機械的強度や透明性に優れたエラストマー成形品を提供することができる。

背景技術

含フッ素エラストマーにフッ素樹脂を添加することは従来より知られており、クリーンな充填剤として機械的強度の向上を図る、フッ素樹脂のもつ低摩擦特性を利用するなどを目的としている。また、混合方法としても通常のゴム練りロールでのドライブレンド法のほか、溶剤を用いて分散性を上げようとする方法などが提案されている。

たとえば特開昭55-151051号公報には、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の低分子量物を配合して耐摩耗性に優れたフッ素ゴムを得ている。また、特開昭63-178149号公報にはゴムのガスバリヤー性および力学的強度を向上させるためにPTFE粉末を

フッ素ゴム溶液中に添加混合する方法が記載されており、さらに特開平2-261850号公報にはゴム100重量部に対し30~150重量部という多量のフッ素樹脂を有機溶剤と同時に配合して摩擦係数を下げ、機械的特性を向上させることが提案されている。

クリーン性を得るためにフッ素樹脂を配合する例として、WO 97/08239号パンフレットには、フッ素ゴム100重量部に平均粒径が0.2~50μmのフッ素樹脂粉末を5~50重量部配合した組成物がエッティング装置用封止剤として優れたものであることが記載されており、またWO 95/02634号パンフレットには、ゴム成分100重量部に対しフッ素樹脂微粉末を2~50重量部配合した組成物が半導体のウェットプロセスに適したクリーンな組成物であることが記載されている。

しかしこれらの先行技術はいずれもマトリックスであるゴム（エラストマー）に添加混合したものであり、たとえ溶剤を使用して分散性を高めたとしても粒径が微細になればなるほど、均一な分散が困難となる。このことは、たとえば透明なエラストマーにフッ素樹脂微粒子を分散させたとき、均一に分散していれば透明になるはずであるが、実際のところ、今までフッ素樹脂が均一に微分散された透明なエラストマー組成物は得られていない。

フッ素樹脂微粒子が均一に分散していないと、加硫成形して得られる成形品の強度が小さく、フッ素樹脂を添加した目的が充分達成されない。

本発明は、微細なフッ素樹脂粒子が均一に透明なエラストマーに分散しており、フッ素樹脂の添加効果を最大限に發揮し得るエラストマー組成物を提供することを目

的とする。

### 発明の開示

すなわち本発明は、透明なエラストマーにフッ素樹脂微粒子が微細に分散している透明なエラストマー組成物に関する。

マトリックスを構成する透明なエラストマーは含フッ素エラストマーであることが好ましく、またフッ素樹脂微粒子は平均粒径 20 ~ 150 nm の微粒子であることが好ましい。

本発明はまた、架橋剤、要すれば架橋促進剤、充填剤を含むエラストマー組成物にも関する。

本発明のエラストマー組成物は、たとえば透明なエラストマー粒子のエマルションとフッ素樹脂微粒子のエマルションとを混合したのち共凝析することにより得ることができる。

本発明は、前記エラストマー組成物を加硫成形して得られるエラストマー成形品、さらには透明なエラストマー成形品にも関する。

本発明において透明とは、後述するヘイズ値が 50 % 以下であることをいう。

### 図面の簡単な説明

図 1 は本発明の実施例 1 で得られたエラストマー組成物の透過型電子顕微鏡写真 (20000 倍) である。

図 2 は本発明における比較例 3 で得られたエラストマー組成物の透過型電子顕微鏡写真 (20000 倍) である。

### 発明を実施するための最良の形態

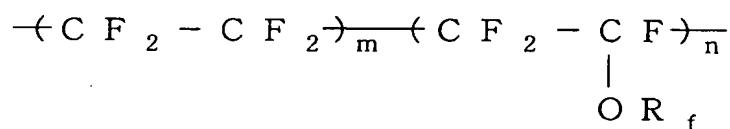
本発明は、従来困難であったフッ素樹脂微粒子の均一分散を、透明なエラストマー粒子のエマルションとフッ素樹脂微粒子のエマルションとを混合したのち共凝析するという方法により達成したものである。

フッ素樹脂微粒子が均一に微分散しているか否かは、透過型電子顕微鏡（TEM）で観察すればハッキリするし（後述の図1参照）、またマトリックスである透明なエラストマーの透明性がフッ素樹脂微粒子を混合したのちにも維持されているか否かで判断できる。すなわち、同じ粒径のフッ素樹脂微粒子を一旦凝析・乾燥したのち混合するドライブレンド法や溶剤を用いた混合法で分散させても得られるブレンド物は白濁している。これは、フッ素樹脂微粒子が二次凝集しているか、または局在化して分散しているためと考えられる（後述の図2参照）。

本発明の架橋前のエラストマー組成物はヘイズ値が50%以下、好ましくは40%以下、特に30%以下の透明性を有している。

本発明で用いるマトリックス用のエラストマーは粒子の状態でエマルションを形成し得る透明なエラストマーであり、かつフッ素樹脂と親和性を有するものであればよい。この点から含フッ素エラストマーが好ましい。

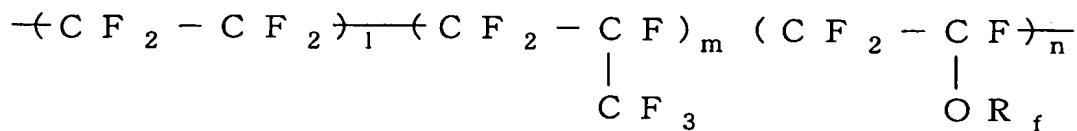
含フッ素エラストマーとしては、たとえば式（1）：



（式中、 $m / n = 9.5 \sim 5.0 / 5 \sim 5.0$ （モル%。以下同様）、 $R_f$ は炭素数1～8のパーカロオロアルキル基）

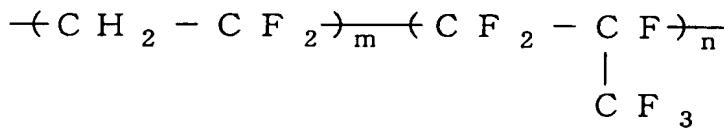
で示される 2 元共重合体エラストマー（テトラフルオロエチレン（T F E）／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（P A V E）系エラストマー）、

式 (2) :



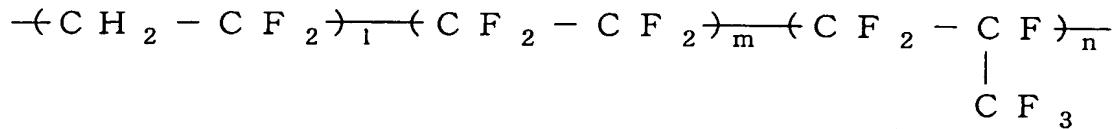
(式中、 $1 / m / n = 95 \sim 35 / 0 \sim 30 / 5 \sim 35$ 、 $R_f$  は炭素数 1 ~ 8 のパーカルオロアルキル基) で示される 3 元共重合体エラストマー (T F E / ヘキサフルオロプロピレン (H F P) / P A V E 系エラストマー) など、式 (3) :

$\rightarrow \text{CH}_2 -$



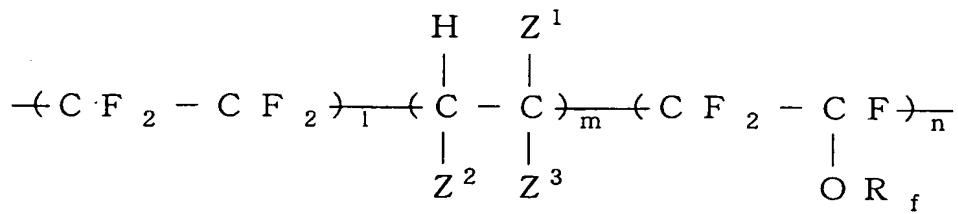
(式中、 $m/n = 8.5 \sim 6.0 / 1.5 \sim 4.0$ ) で示される  
2元共重合体エラストマー、

式 (4) :

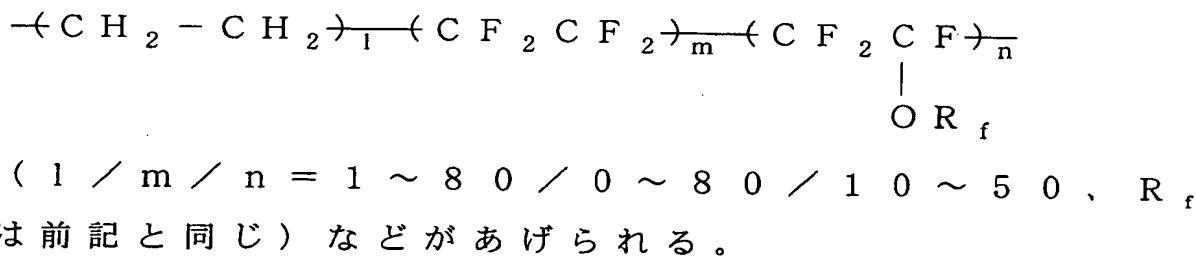
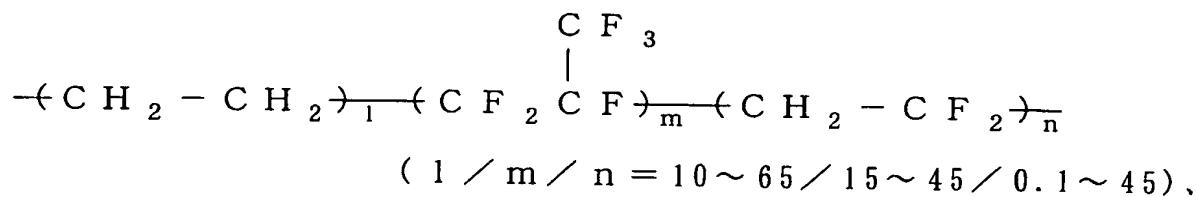
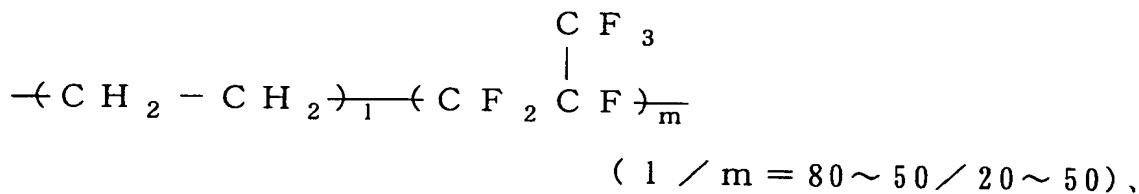
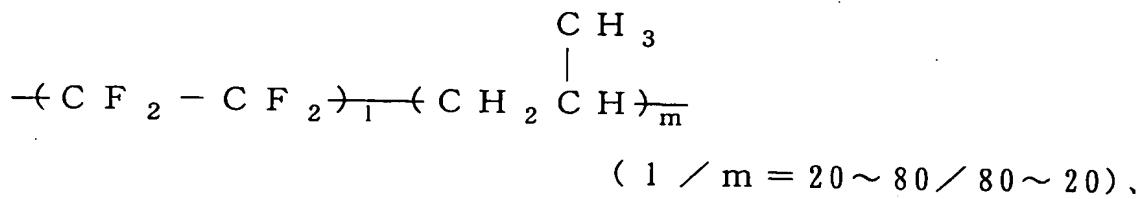


(式中、 $1 / m / n = 85 \sim 20 / 0 \sim 40 / 15 \sim 40$  ) で示される 3 元共重合体エラストマー、

式 (5) :



(式中、 $1/m/n = 95 \sim 45/0 \sim 10/5 \sim 45$ 、  
 $Z^1$ 、 $Z^2$  および  $Z^3$  はそれぞれ独立してフッ素原子または  
 水素原子、 $R_f$  は炭素数 1 ~ 8 のパーカロオロアルキル  
 基) で示される 3 元共重合体エラストマー、または



より具体的には、T F E / P A V E 共重合体エラストマー、ビニリデンフルオライド (V d F) / ヘキサフルオロプロピレン (H F P) 共重合体エラストマー、V d F / H F P / T F E 共重合体エラストマー、V d F / T F E / P A V E 共重合体エラストマーなどがあげられ、これらのエラストマーはさらに少量の架橋性反応基を含

有するモノマーが共重合されていてもよい。架橋性反応基としては、たとえばヨウ素原子、臭素原子、ニトリル基、カルボキシル基、不飽和二重結合、水酸基などがあげられる。

これらの含フッ素エラストマーは、通常の乳化重合法で製造することができ、得られる重合反応物であるエマルションはそのまま、または適宜濃度を調整して後述する共凝析に使用することができる。または、一旦乾燥したのち再乳化分散させてもよい。

含フッ素エラストマー以外のエラストマーとしては、たとえば水素添加ニトリルブタジエンゴム、アクリルゴム、シリコーンゴムなどがあげられる。

エマルション中のエラストマー粒子の平均粒径は特に制限されず、たとえば10～800nm、好ましくは20～500nmである。しかし10nmよりも小さすぎると凝析しにくくなり、800nmよりも大きすぎるとエマルションが不安定となり共凝析を行ないにくくなる。

エラストマーに微分散させるフッ素樹脂微粒子は特に制限されず、たとえば

(1) ポリテトラフルオロエチレン (PTE) ;  
(2) TFE / CF<sub>2</sub> = CF - O - R<sub>f</sub><sup>1</sup> (FVE) 共重合体 (ただし、非エラストマー性を示す組成範囲。たとえば CF<sub>2</sub> = CF - O - R<sub>f</sub><sup>1</sup> が 15 モル% 以下。 R<sub>f</sub><sup>1</sup> は 1 個以上のエーテル型酸素原子を有していてもよい直鎖状または分岐鎖状のフルオローもしくはパーフルオロアルキル基、またはフルオローもしくはパーフルオロオキシアルキル基である。)、たとえば TFE / PAVE 共重合体 (PFA) ;

(3) TFE / CF<sub>2</sub> = CF - R<sub>f</sub><sup>-1</sup> 共重合体 (ただし、非エラストマー性を示す組成範囲、たとえば、CF<sub>2</sub> = CF - R<sub>f</sub><sup>-1</sup> が 15 モル% 以下。R<sub>f</sub><sup>-1</sup> は前記と同じ)、たとえば TFE / HFP 共重合体 (FEP) ;

(4) エチレン / TFE (30 ~ 60 / 70 ~ 40。モル%。以下同様) 共重合体 ;

(5) ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE) ;

(6) エチレン / クロロトリフルオロエチレン (CTFE) (30 ~ 60 / 70 ~ 40) 共重合体 ;

(7) ポリビニリデンフルオライド (PVdF) ;

(8) ビニリデンフルオライド (VdF) / TFE (70 ~ 99 / 30 ~ 1) 共重合体 ;

(9) VdF / TFE / CTFE (50 ~ 99 / 30 ~ 0 / 20 ~ 1) 共重合体 ;

(10) VdF / TFE / HFP (60 ~ 99 / 30 ~ 0 / 10 ~ 1) 共重合体 ;

(11) エチレン / TFE / HFP (6 ~ 60 / 40 ~ 81 / 1 ~ 30) 共重合体 ;

(12) 3, 3, 3-トリフルオロプロピレン-1, 2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピレン-1 / PAVE (40 ~ 60 / 60 ~ 40) 共重合体

などの微粒子があげられる。これらのうち、成形品への低摩擦性を付与する場合、前記 (1) が好ましく、特にパーフルオロエラストマー成分の相溶性を向上させる点からは前記 (2)、(3) が好ましい。

なお、前記 (1) の PTFE には TFE の単独重合体だけでなく、溶融流動性を与えない範囲で少量の共单量

体を共重合した変性 P T F E も含む。共单量体としては、H F P 、 C T F E 、 パーフルオロビニルエーテル、トリフルオロエチレン、パーフルオロアルキルエチレンなどがあげられ、パーフルオロビニルエーテルを共单量体とする場合は 2 重量 % まで、好ましくは 0. 0 0 1 ~ 1 重量 % 、より好ましくは 0. 0 1 ~ 1 重量 % の量で共重合する。

これらのフッ素樹脂は通常の乳化重合法により製造することができ、得られる重合反応物であるエマルションはそのまま、または適宜濃度を調整して後述する共凝析に使用することができる。または、一旦乾燥したのち再乳化分散させてもよい。

エマルション中のフッ素樹脂微粒子の平均粒径は、 1 5 0 n m 未満、好ましくは 2 0 ~ 1 5 0 n m 、さらに好ましくは 2 0 ~ 1 0 0 n m である。平均粒径が小さすぎると生産性が著しく低下し、 2 0 0 n m 以上となると均一な分散物が得られなくなる。

エラストマーとフッ素樹脂との混合比率は、成形品に与えたい特性などによって適宜選定すればよいが、エラストマー 1 0 0 重量部に対し、フッ素樹脂は補強効果を得る点から 1 重量部以上、好ましくは 5 重量部以上、また得られる架橋物のゴム加工が容易な点から 1 5 0 重量部以下、好ましくは 1 0 0 重量部以下、より好ましくは 5 0 重量部以下とすることが望ましい。

エラストマーとフッ素樹脂との組合せは、それぞれの凝析性が近似しているか否か、重合体としての親和性があるか否かなどを考慮し、目的とする機能などに合わせて選定すればよい。

好ましい組合せとしては、たとえば

- (a) TFE／PAVE系エラストマーと TFE／PAVE系樹脂 (PFA)；
- (b) TFE／PAVE系エラストマーと TFE／HFP系樹脂 (FEP)；
- (c) VdF／HFP系エラストマーと PVdF系樹脂；
- (d) VdF／HFP／TFE系エラストマーと PVdF系樹脂；
- (e) TFE／プロピレン系エラストマーとエチレン／TFE系樹脂 (ETFE)

などがあげられるが、これらに限られるものではない。

本発明のエラストマー組成物は、前記のエラストマー粒子のエマルションとフッ素樹脂微粒子のエマルションを混合し共凝析することにより製造できる。共凝析は公知の凝析法にしたがって実施することができる。たとえば、エラストマー粒子のエマルションとフッ素樹脂微粒子のエマルションを混合した混合液を凝析液中に滴下する方法、またはエマルション混合液中に凝析液を滴下する方法などが採用できる。

混合エマルションの濃度は生産性などにより適宜決めればよく特に制限はないが、通常 5～50 重量%、好ましくは 10～30 重量% である。凝析にあたって、2～10 倍に純水で希釀することも可能である。

具体的な共凝析法としては、たとえば塩析法、酸凝析法、凍結凝析法、機械的セン断力を与えて凝析させる方法などがあげられる。

凝析剤としては、たとえば硝酸、塩酸、硫酸などの酸；硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウムなどの金属塩など

が使用でき、これらのうち重合体をクリーンに保つ点からは酸が、操作面の容易さからは金属塩が好ましい。

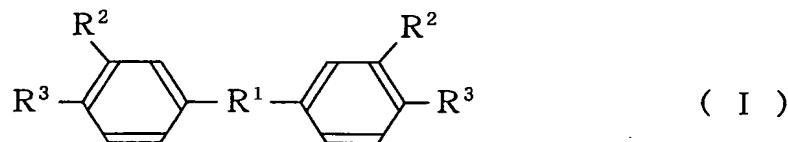
共凝析して得られる凝析物は必要に応じて洗浄し、さらに熱風炉や真空乾燥機などで乾燥することにより、成形用の基礎材料として使用できる。

本発明のエラストマー組成物を基礎材料として使用するときには、得られる成形物に優れた機械的強度、耐摩耗性、透明性、成形加工性などを与えることができる。

本発明のエラストマー組成物に架橋剤、さらに架橋促進剤を配合することにより、架橋性のエラストマー組成物とすることができます。

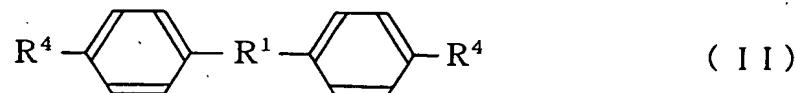
架橋系としてはエラストマーに通常採用されている架橋系が適用でき、たとえばオキサゾール架橋系、イミダゾール架橋系、チアゾール架橋系、トリアジン架橋系、パーオキサイド架橋系、ポリオール架橋系、ポリアミン架橋系などがあげられる。また、放射線や電子線、紫外線などによる架橋も可能である。

オキサゾール架橋系、イミダゾール架橋系、チアゾール架橋系に使用する架橋剤としては、たとえば式(I)：



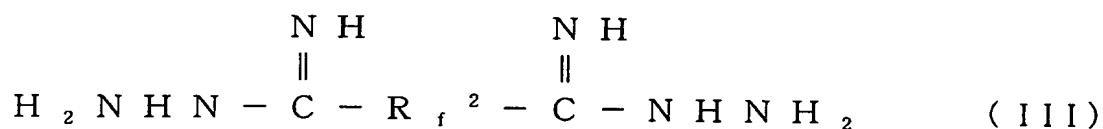
(式中、R<sup>1</sup>は-SO<sub>2</sub>-、-O-、-CO-、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数1～10のパフルオロアルキレン基または結合手であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は一方が-NH<sub>2</sub>であり他方が-NH<sub>2</sub>、-OHまたは-SHである)で示されるビスアミノ(チオ)フェノール系架橋剤

あるいはテトラアミン系架橋剤、式(II)：

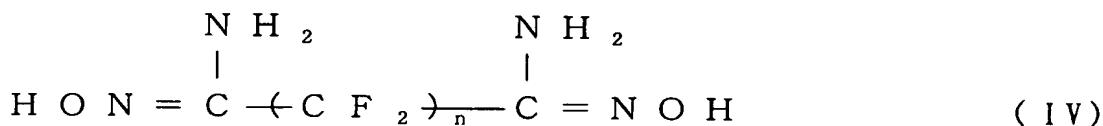


(式中、R<sup>1</sup>は前記と同じ、R<sup>4</sup>は  $-C \begin{array}{c} \text{N} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N} \text{H} \text{N} \text{H}_3 \end{array}$  または  $-C \begin{array}{c} \text{N} \text{O} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N} \text{H}_2 \end{array}$  )で示されるビスアミドラゾン系

架橋剤、式(III)または(IV)：



(式中、R<sub>f</sub><sup>2</sup>は炭素数1～10のパーフルオロアルキレン基)、



(式中、nは1～10の整数)で示されるビスアミドキシム系架橋剤などがあげられる。

また、必要に応じて架橋促進剤を併用してもよい。

配合量は、エラストマー100重量部に対して、架橋剤が0.5～10重量部、好ましくは1～5重量部であり、架橋促進剤が0.1～10重量部、好ましくは0.2～5重量部である。

パーオキサイド架橋系で使用する架橋剤としては、たとえば1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチルヘキ

サン-2, 5-ジヒドロパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-*p*-ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)-ヘキシン-3、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどを例示できる。

パーオキサイド架橋系の場合、架橋促進剤を使用することが望ましい。架橋促進剤としては、たとえばトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホルマール、トリアリルトリメリテート、N, N'-*m*-フェニレンビスマレイミド、ジプロパンギルテレフタレート、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタレートアミド、トリアリルホスフェートなどがあげられる。

配合量は、エラストマー100重量部に対して、架橋剤が0.05~1.0重量部、好ましくは1.0~5重量部であり、架橋促進剤が0.1~1.0重量部、好ましくは0.5~5重量部である。

パーオキサイド架橋系のように、架橋のために無機充填剤などを用いる必要がなく、架橋によって発色せず、いわゆる純ゴム配合で加硫物が透明性を示す場合には、透明なエラストマー成形品を提供することができる。

本発明で得られる透明な架橋エラストマー成形品は、

ヘイズ値が50%以下、好ましくは40%以下、特に30%以下の透明性を有している。

ポリオール架橋系で使用する架橋剤としては、通常使用されるポリヒドロキシ芳香族化合物が使用でき、たとえば2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(いわゆるビスフェノールA)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)パーカルオロプロパン(いわゆるビスフェノールAF)、レゾルシン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、4,4'-ジヒドロキシスチルベン、2,6-ジヒドロキシアントラセン、ヒドロキノン、カテコール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン(いわゆるビスフェノールB)、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)吉草酸、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)テトラフルオロクロロプロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、トリ(4-ヒドロキシフェニル)メタン、3,3',5,5'-テトラクロロビスフェノールA、3,3',5,5'-テトラブロモビスフェノールA、またはこれらのアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩などがあげられる。

ポリオール架橋系においても架橋促進剤を併用することが好ましい。架橋促進剤としては、アンモニウム化合物、ホスホニウム化合物、オキソニウム化合物、スルホニウム化合物などがあげられ、特に4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩が好ましい。

配合量は、エラストマー 100 重量部に対して架橋剤が 0.5 ~ 5 重量部であり、架橋促進剤が架橋剤 100 重量部に対し 5 ~ 400 重量部、好ましくは 10 ~ 100 重量部である。

またポリアミン架橋系で使用する架橋剤としては、ポリアミン化合物があげられる。ポリアミン化合物としては、分子中に 2 個以上の塩基性窒素を結合する一級アミンまたは二級アミンであり、多くの場合はこれらを塩の形にして反応性をマイルドになるように調整したものを使用する。具体例としては、たとえばエチレンジアミンカーバメート、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、4, 4' -ジアミノシクロヘキシルメタンカーバメートなどのアルキレンジアミン類などが比較的よく使用される。また、N, N' -ジシンナミリデン-1, 6 -ヘキサメチレンジアミンなどのシップ塩も使用できる。そのほか、塩基性の乏しいポリアミン芳香族化合物の他の塩基性化合物と併用することにより好ましく使用できる。他の塩基性化合物としては、たとえばジフェニルグアニジン、ジ-0-トリグアニジン、ジフェニルチオウレア、2-メルカプトイミダゾリンなどのほか、合成ゴムの架橋促進剤として使用されている分子内に -NH<sub>2</sub> および / または -NH- を有する化合物、または 2 個の金属水酸化物などがあげられる。

配合量は、エラストマー 100 重量部に対して、架橋剤が 0.1 ~ 10 重量部、好ましくは 0.5 ~ 5 重量部である。

他の添加剤としては、充填剤（前記フッ素樹脂を除く）、顔料などがあげられる。

充填剤としては、たとえばカーボンブラック（特に黒鉛化カーボンブラック、酸化ケイ素、酸化チタン、アルミナなどの無機充填剤；ポリイミドなどの有機充填剤などがあげられる。配合量はエラストマー100重量部に対し100重量部以下、好ましくは1～50重量部である。

前記架橋剤、架橋促進剤および充填剤などの添加剤は、可能であれば前記共凝析時に添加してもよいが、エラストマーとフッ素樹脂微粒子との組成物を製造したのち混合してもよい。混合方法は従来公知のロールによる混練法などでよい。

かくして得られるフッ素樹脂微粒子が微分散している架橋性エラストマー組成物を混練、架橋して架橋成形物を製造することができる。混練方法としては通常の方法、たとえばロール練り、ニーダー練りなどが採用でき、成形方法も通常の圧縮成形法、射出成形法、押出成形法、ransformer成形法といった成形法が採用できる。成形条件は従来の条件と同じでよい。

得られる架橋成形物は、充填剤が含まれていない場合は、マトリックスのエラストマーの透明性を維持している。若干透明性が低下することもあるが、それでもエラストマー単独の場合の20%以上の可視光線透過率を保っている。

充填剤の有無に拘わらず、本発明の架橋成形物は機械的強度、後加工性、耐プラズマ性、ガスバリア性に優れている。また、微分散しているフッ素樹脂微粒子はマトリックスのエラストマーから脱落しにくいため、たとえば半導体製造装置の封止材として使用してもパーティ

クルを発生する恐れが少ない。

本発明のエラストマー組成物はその優れた特性を利用してつきの表1、2および3に示す成形品として好適である。

表 1

業界	分野	最終製品	最終品	部品
電気	半導体関連	半導体製造装置 液晶パネル製造装置 スマートパネル製造装置	CVD装置 ドライエッティング装置 ウェットエッティング装置 酸化拡散装置 スパッタリング装置 アッシング装置 洗浄装置 イオン注入装置	○(角)リング、パッキン、シール材、チューブ、ロール、コーティング、ライニング、ガスケット、ダイアフラム、ホース
輸送機	自動車	自動車	エンジン並びに周辺装置 AT装置 燃料系統並びに周辺装置	ガスケット、シャフトシール、バルブシステムシール、シール材、ホース ホース、シール材 ○(角)リング、チューブ、パッキン、バルブ芯材、ホース、シール材、ダイアフラム
	航空機	航空機	燃料系統	ダイアフラム、○(角)リング、バルブ、チューブ、パッキン、ホース、シール材
	ロケット	ロケット	燃料系統	同上
	船舶	船舶	燃料系統	同上
化学	化学品	プラント	医薬、農薬、塗料、樹脂、等化学品製造工程 (石油)	ライニング、バルブ、パッキン、ロール、ホース、ダイアフラム、○(角)リング、チューブ、シール材
	薬品	医薬品	薬栓	薬栓
機械	写真	現像機	フィルム現像機 X線フィルム現像機	ロール
	印刷	印刷機械	印刷ロール	ロール
	塗装	塗装設備	塗装ロール	ロール
	分析・理化学機			チューブ
食品	プラント		食品製造工程	ライニング、バルブ、パッキン、ロール、ホース、ダイアフラム、○(角)リング、チューブ、シール材
金属	鉄鋼	鉄板加工設備	鉄板加工ロール	ロール

表 2

業界	基本ニーズ
電気	耐プラズマ性、耐酸性、耐アルカリ性、耐アミン性、耐オゾン性、耐ガス性、耐薬品性、クリーン性、耐熱性
輸送機	耐熱性、耐アミン性
	耐熱性、耐アミン性
	耐燃料性、燃料透過性、耐熱性
	耐燃料性、燃料透過性、耐熱性
	耐燃料性、燃料透過性、耐熱性
化学	耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性
	耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性
	クリーン性
機械	耐薬品性
	耐薬品性
	耐溶剤性
	耐溶剤性
食品	耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性
金属	耐熱性、耐酸性

表 3

業界	具体名称
電気	該当製造装置のゲートバルブのOリング、シール材 該当製造装置のクォーツウィンドウのOリング、シール材 該当製造装置のチャンバーのOリング、シール材 該当製造装置のゲートのOリング、シール材 該当製造装置のベルジャーナのOリング、シール材 該当製造装置のカップリングのOリング、シール材 該当製造装置のポンプのOリング、シール材 該当製造装置の半導体用ガス制御装置のOリング、シール材 レジスト現像液、剥離液用のOリング、シール材 ウェハー洗浄液用のOリング、シール材 該当製造装置のポンプのダイアフラム レジスト現像液、剥離液用のホース ウェハー洗浄液用のホース、チューブ ウェハー搬送用のロール レジスト現像液槽、剥離液槽のライニング、コーティング ウェハー洗浄液槽のライニング、コーティング ウェットエッチング槽のライニング、コーティング
輸送機	エンジンヘッドガスケット メタルガスケット クランクシャフトシール カムシャフトシール バルブシステムシール マニホールドパッキン オイルホース A T F ホース インジェクターOリング インジェクターパッキン 燃料ポンプOリング、ダイアフラム 燃料ホース
化学	
機械	現像ロール 現像ロール グラビアロール ガイドロール 磁気テープ製造塗工ラインのグラビアロール 磁気テープ製造塗工ラインのガイドロール 各種コーティングロール
食品	
金属	

特に具体的には次のような半導体製造装置に組み込んで用いることができる。

(1) エッチング装置

ドライエッチング装置

プラズマエッチング装置

反応性イオンエッチング装置

反応性イオンビームエッチング装置

スパッタエッチング装置

イオンビームエッチング装置

ウェットエッチング装置

アッキング装置

(2) 洗浄装置

乾式エッティング洗浄装置

UV/O<sub>3</sub>洗浄装置

イオンビーム洗浄装置

レーザービーム洗浄装置

プラズマ洗浄装置

ガスエッティング洗浄装置

抽出洗浄装置

ソックスレー抽出洗浄装置

高温高圧抽出洗浄装置

マイクロウェーブ抽出洗浄装置

超臨界抽出洗浄装置

(3) 露光装置

ステッパー

コータ・デベロッパー

(4) 研磨装置

CMP装置

## (5) 成膜装置

CVD装置

スパッタリング装置

## (6) 拡散・イオン注入装置

酸化拡散装置

イオン注入装置

つぎに本発明を合成例および実施例をあげて説明するが、本発明はかかる合成例および実施例のみに限定されるものではない。

合成例1（含フッ素エラストマー粒子のエマルションの製造）

着火源をもたない内容積47リットルのステンレススチール製オートクレーブに、純水30リットルおよび乳化剤として $C_7F_{15}COONH_4$ を300g、pH調整剤としてリン酸水素二ナトリウム・12水塩2.7gを仕込み、系内を窒素ガスで充分に置換し脱気したのち、200rpmで攪拌しながら、50℃に昇温し、テトラフルオロエチレン（TFE）とパーフルオロ（メチルビニルエーテル）（PMVE）の混合ガス（TFE/PMVE = 24/76モル比）を、内圧が1.18MPaになるように仕込んだ。ついで、過硫酸アンモニウム（APS）の55.8mg/ml濃度の水溶液100mlを窒素圧で圧入して反応を開始した。

重合の進行により内圧が、1.08MPaまで降下した時点で、ジヨウ素化合物[I(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>I]62.3gを窒素圧にて圧入した。ついで圧力が1.18MPaになるように、TFE60gを自圧にて、PMVE60

g をプランジャーポンプにて圧入した。以後、反応の進行にともない同様に T F E 、 P M V E を圧入し、 1.08 ~ 1.18 M P a の間で昇圧、降圧を繰り返すと共に、 T F E と P M V E の合計量が 6.5 k g 、 7.8 k g 、 9.1 k g および 10.4 k g となった時点でそれぞれヨウ素化合物である  $C F_2 = C F O C F_2$  、  $C F_2 C H_2 I$  を 25.6 g 窒素圧で圧入した。その後、重合開始から 12 時間経過ごとに A P S の 52.5 m g / m l 濃度の水溶液 20 m l を窒素圧で圧入した。

重合反応の開始から 33 時間後、 T F E および P M V E の合計仕込み量が 13 k g になった時点で、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して固体分濃度 27.5 重量 % の含フッ素エラストマー粒子(平均粒径 : 70 n m) のエマルション (A-1) を得た。

このエマルションの一部を取り出し、硝酸を加えて凝析し、析出物を洗浄、乾燥してエラストマー粒子を得た。このエラストマーのムーニー粘度 M L <sub>1+10</sub> (100 °C) は 42 であり、 <sup>19</sup> F - N M R 分析での組成比は T F E / P M V E = 62 / 38 (モル %) であり、 D S C で測定したガラス転移温度 T <sub>g</sub> (中央値) は -3 °C であった。

#### 合成例 2 (フッ素樹脂微粒子のエマルションの製造)

着火源をもたない内容積 6 リットルのステンレススチール製オートクレーブに、純水 3 リットルおよび乳化剤として  $C_3 F_7 O C F$  ( $C F_3$ )  $C F_2 O C F$  ( $C F_3$ )  $C O O N H_4$  を 30 g 、 pH 調整剤としてリン酸水素二ナトリウム・12 水塩 0.27 g を仕込み、系内を窒素ガスで充分に置換し脱気したのち、 600 r p m で攪拌しながら、 80 °C に昇温し、テトラフルオロエチレン (T

F E ) とパーカルオロ (メチルビニルエーテル) ( P M V E ) の混合ガス ( T F E / P M V E = 8 8 / 1 2 モル比) を、内圧が 0 . 2 0 M P a になるように仕込んだ。ついで、過硫酸アンモニウム ( A P S ) の 2 . 5 m g / m l 濃度の水溶液 4 m l を窒素圧で圧入して反応を開始した。

重合の進行により内圧が、0 . 1 5 M P a まで降下した時点で、T F E / P M V E の混合ガス ( T F E / P M V E = 9 5 / 5 モル比) を内圧が 0 . 2 0 M P a になるように窒素ガスで圧入した。以後、反応の進行にともない同様に T F E / P M V E 混合ガス ( 9 5 / 5 モル比) を圧入し、0 . 1 5 ~ 0 . 2 0 M P a の間で昇圧、降圧を繰り返した。

重合反応の開始から 4 . 5 時間後、T F E および P M V E の合計仕込み量が 3 3 1 g になった時点で、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して 固形分濃度 9 . 7 重量 % のフッ素樹脂微粒子 ( 平均粒径: 4 4 n m ) のエマルション ( B - 1 ) を得た。平均粒径はエマルション 1 2 0 m g をジメチルスルホキシド 4 . 4 g と混合し、大塚電子 ( 株 ) 製の L P A - 3 0 0 0 、 3 1 0 0 で測定した。

このエマルションの一部を取り出し、硝酸を加えて凝析し、析出物を洗浄、乾燥して白色のフッ素樹脂微粉末を得た。このフッ素樹脂のメルトフローレート M F R は 3 7 2 ° C 5 分間保持の条件で測定不能であり、<sup>19</sup> F - N M R 分析での組成比は T F E / P M V E = 9 4 . 5 / 5 . 5 ( モル % ) であり、D S C で測定した融点は 2 9 0 ° C であった。

## 合成例 3 (フッ素樹脂微粒子のエマルションの製造)

着火源をもたない内容積 6 リットルのステンレススチール製オートクレーブに、純水 3 リットルおよび乳化剤として  $C_3F_7OCF$  ( $CF_3$ )  $CF_2OCF$  ( $CF_3$ )  $COONH_4$  を 30 g、pH調整剤としてリン酸水素ニナトリウム・12水塩 0.27 g を仕込み、系内を窒素ガスで充分に置換し脱気したのち、600 rpmで攪拌しながら、80℃に昇温し、テトラフルオロエチレン (T F E) とパーフルオロ (メチルビニルエーテル) (P M V E) の混合ガス (T F E / P M V E = 88 / 12 モル比) を、内圧が 0.20 MPa になるように仕込んだ。ついで、過硫酸アンモニウム (A P S) の 2.5 mg / m l 濃度の水溶液 4 m l を窒素圧で圧入して反応を開始した。

重合の進行により内圧が、0.15 MPa まで降下した時点で、ジヨウ素化合物  $[I(CF_2)_4I]$  2.92 g を窒素圧にて圧入した。ついで T F E / P M V E の混合ガス (T F E / P M V E = 95 / 5 モル比) を内圧が 0.20 MPa になるように窒素ガスで圧入した。以後、反応の進行にともない同様に T F E / P M V E 混合ガス (95 / 5 モル比) を圧入し、0.15 ~ 0.20 MPa の間で昇圧、降圧を繰り返した。

重合反応の開始から 9.9 時間後、T F E および P M V E の合計仕込み量が 327 g になった時点で、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して固体分濃度 9.4 重量 % のフッ素樹脂微粒子 (平均粒径: 44 nm) のエマルション (B-2) を得た。

このエマルションの一部を取り出し、硝酸を加えて凝

析し、析出物を洗浄、乾燥して白色のフッ素樹脂微粉末を得た。このフッ素樹脂のメルトフローレートMFRは372°C 5分間保持の条件で21.1g/10分であり、<sup>1</sup><sup>9</sup>F-NMR分析での組成比はTFE/PMVE=94.9/5.1(モル%)であり、DSCで測定した融点は280.7°Cであった。

#### 合成例4(含フッ素エラストマー粒子のエマルションの製造)

着火源をもたない内容積3リットルのステンレススチール製オートクレーブに、純水1リットルおよび乳化剤としてC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COONH<sub>4</sub>を10g、pH調整剤としてリン酸水素二ナトリウム・12水塩0.09gを仕込み、系内を窒素ガスで充分に置換し脱気したのち、600rpmで攪拌しながら、53°Cに昇温し、テトラフルオロエチレン(TFE)とパーフルオロ(メチルビニルエーテル)(PMVE)の混合ガス(TFE/PMVE=25/75モル比)を、内圧が0.78MPaになるように仕込んだ。ついで、過硫酸アンモニウム(APS)の264mg/m<sup>3</sup>濃度の水溶液20mlを窒素圧で圧入して反応を開始した。

重合の進行により内圧が、0.69MPaまで降下した時点で、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CN(CNVE)を2.2g窒素圧にて圧入した。ついで圧力が0.78MPaとなるように、TFEを4.7gおよびPMVEを5.3gそれぞれ自圧にて圧入した。以後、反応の進行にともない同様にTFEおよびPMVEを圧入し、0.69~0.78MPaの間で昇圧、

降圧を繰り返すとともに、T F E と P M V E の合計量が 70 g になった時点で C N V E を 2.2 g 窒素圧にて圧入した。

重合反応の開始から 6 時間後、T F E および P M V E の合計仕込み量が 130 g になった時点で、オートクレープを冷却し、未反応モノマーを放出して 固形分濃度 11.3 重量 % の含フッ素エラストマー粒子のエマルション(A-2) 1160 g を得た。

このエマルションのうちの 100 g を水 300 g で希釈し、3.5 重量 % 塩酸水溶液 280 g 中に攪拌しながらゆっくりと添加した。添加後、さらに 5 分間攪拌し、得られた凝析物をろ別した。得られたエラストマー粒子をさらに 200 g の H C F C - 141 b により洗浄し、ろ別した。H C F C - 141 b での洗浄およびろ別を 4 回繰返したのち 60 °C で 72 時間真空乾燥して、11.2 g の含フッ素エラストマーを得た。

この含フッ素エラストマーについて  $^{19}\text{F}$  - N M R 分析により組成比を求めたところ、T F E / P M V E / C N V E = 60.4 / 38.9 / 0.7 (モル %) であった。

#### 実施例 1

合成例 1 で得られた含フッ素エラストマー粒子のエマルション(A-1) 1236 g と合成例 2 で得られたフッ素樹脂微粒子のエマルション(B-1) 619 g を混合し(固体分比:含フッ素エラストマー / フッ素樹脂 = 85 / 15 重量比)、攪拌している 9 % 硝酸水溶液 411 g 中に 10 分間かけて滴下して共凝析を行なった。得られた共凝析物を水洗し、乾燥して含フッ素エラストマーにフッ素樹脂微粒子が微分散したエラストマー組成物を得

た。

このエラストマー組成物をD T Aで測定したところ 272.6℃にフッ素樹脂に基づくと考えられる吸収が認められた。また、この組成物は透明(ヘイズ値: 12%)であった。

#### (ヘイズ値の測定)

供試エラストマー組成物をその溶融温度(60~150℃)で、必要に応じて圧力をかけながら厚さ0.7mmの試験サンプルを作製する。この試験サンプルを直流ヘイズメータ(東洋精機(株)製。JIS K 7105およびASTM D 1003に対応した測定装置)により測定する。

なお、後述する架橋成形品のヘイズ値はエラストマー組成物を架橋成形して作製した厚さ2mmのシートを供試サンプルとする。

このエラストマー組成物を透過型電子顕微鏡(TEM)によりレプリカ法で20000倍の倍率で撮影した写真を図1に示す。図1において、粒状の凸部がフッ素樹脂微粒子であり、多数のフッ素樹脂微粒子(平均粒径が約40nm)が均一に微細に分散していることがわかる。なお、この微細分散状態は、後述する比較例3で得られた組成物のTEM写真(図2)と比較すればその違いが明確である。

#### 実施例2

フッ素樹脂微粒子のエマルション(B-1)の混合量を412gに変更したほかは実施例1と同様にして共凝析を行ない、エラストマー組成物を得た(固形分比: 含フッ素エラストマー/フッ素樹脂=90/10、重量比)。

この組成物は透明（ヘイズ値：12%）であった。

### 実施例3

フッ素樹脂微粒子のエマルション（B-1）の混合量を206gに変更したほかは実施例1と同様にして共凝析を行ない、エラストマー組成物を得た（固体分比：含フッ素エラストマー／フッ素樹脂=95/5、重量比）。この組成物は透明（ヘイズ値：11%）であった。

### 実施例4

フッ素樹脂微粒子のエマルション（B-1）に代えて合成例3で得られたフッ素樹脂微粒子のエマルション（B-2）を638g混合したほかは実施例1と同様にして共凝析を行ない、エラストマー組成物を得た（固体分比：含フッ素エラストマー／フッ素樹脂=85/15、重量比）。この組成物は透明（ヘイズ値：12%）であった。

### 実施例5

実施例1で製造したエラストマー組成物100重量部に架橋剤として2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン1重量部および架橋促進剤としてトリアリルイソシアヌレート1重量部を混合し、オープンロールにより混練りして架橋性エラストマー組成物を得た。

この架橋性エラストマー組成物の加硫性を後述の方法で調べた。結果を表4に示す。

さらに架橋性エラストマー組成物を150°Cで30分間プレス架橋したのち180°Cで4時間オープン架橋を行ない、架橋物を得た。この架橋物について常態物性を測定した。また、同様の架橋条件でO-リング（P-24）を製造し圧縮永久歪みを測定した。さらにエラストマー

架橋物シート（厚さ2mm）のヘイズ値を測定した。結果を表4に示す。

（加硫性）

各加硫用組成物についてJ S R型キュラストメーターII型により、表4に記載の温度にて加硫曲線を求め、最低トルク、最高トルク、誘導時間および最適加硫時間を求める。

（常態物性）

J I S K 6 3 0 1に準じて常態（25℃）での100%モジュラス、引張強度、引張伸びおよび硬度（J I S A硬度）を測定する。

（圧縮永久歪み）

J I S K 6 3 0 1に準じて200℃、70時間後の圧縮永久歪みを測定する。

実施例6～10

表4に示す組成の架橋性エラストマー組成物を実施例5と同様にして製造して加硫性を調べると共に、実施例5と同様の架橋条件で架橋物を製造し、常態物性および圧縮永久歪み、ヘイズ値を調べた。結果を表4に示す。

なお、実施例6～8で混合した充填剤は酸化ケイ素（日本エロジル（株）製のエロジル300）である。

比較例1～2

フッ素樹脂微粉末を混合しなかったほかは実施例5と同様にして架橋性エラストマー組成物を製造した（ヘイズ値：10%）。この組成物の加硫性を調べると共に、実施例5と同様の架橋条件で架橋物を製造し、常態物性および圧縮永久歪みを調べた。結果を表4に示す。

比較例3

合成例 1 で得られた含フッ素エラストマー粒子のエマルション (A-1) に硝酸を加えて凝析し、析出物を洗浄、乾燥してエラストマー粒子を得た。一方、合成例 2 で得られたフッ素樹脂微粒子のエマルション (B-1) に硝酸を加えて凝析し、析出物を洗浄、乾燥して白色のフッ素樹脂粉末を得た。前記エラストマー粒子 85 重量部に前記フッ素樹脂粉末 15 重量部をドライブレンドし、白色不透明 (ヘイズ値: 82 %) な組成物を得た。この組成物の TEM 写真 (20000 倍) を図 2 に示す。図 2 から明らかなように、エラストマー部分 (図 2 の両側の平坦な部分) とフッ素樹脂微粒子が凝集している部分 (図 2 の中央部分の表面が粗くなっている部分) とが明確に分かれている。

この組成物を用いたほかは実施例 5 と同様にして架橋性エラストマー組成物を製造し、加硫性を調べると共に、実施例 5 と同様の架橋条件で架橋物を製造し、常態物性、圧縮永久歪みおよびヘイズ値を調べた。結果を表 4 に示す。

表 4

	実施例						比較例		
	5	6	7	8	9	10	1	2	3
エラストマー組成物									
実施例1	100	100				100			
実施例2			100						
実施例3				100					
実施例4					100				
合成例1(エラストマー)							100	100	85
合成例2(フッ素樹脂粉末)									15
架橋剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1
架橋促進剤	1	3	3	3	1	0.5	1	3	1
SiO <sub>2</sub>	—	3	3	3	—	—	—	3	—
加硫性(160°C)									
最低トルク(kg)	0.18	0.40	0.27	0.15	0.10	0.17	0.03	0.10	0.06
最高トルク(kg)	4.51	7.70	7.20	6.15	5.02	4.12	3.98	6.00	4.71
誘導時間(分)	0.7	0.5	0.5	0.5	0.6	0.7	0.5	0.6	0.5
最適加硫時間(分)	1.4	1.4	1.2	1.4	1.5	1.4	1.1	1.1	0.9
常態物性									
100%モジュラス(MPa)	4.5	13.8	7.4	6.4	3.7	4.5	2.1	4.9	4.7
引張強度(MPa)	20.8	24.9	22.8	16.3	18.3	19.7	12.3	16.5	8.6
伸び(%)	202	155	208	152	197	208	186	180	168
硬度(JIS A)	71	80	75	71	71	70	60	68	71
圧縮永久歪み(%)	33	27	22	12	34	36	18	13	37
ヘイズ値(%)	41	—	—	—	43	20	—	—	82

## 実施例 1 1

合成例4で得られた含フッ素エラストマー粒子(A-2)300gと合成例2で得られたフッ素樹脂微粒子(B-1)619gを含フッ素エラストマー/フッ素樹脂=85/15(重量比)で混合し、攪拌している9%硝酸水溶液981g中に20分間かけて滴下して共凝析を行なった。得られた共凝析物を水洗し、乾燥して含フッ素エラストマーにフッ素樹脂微粒子が微分散した透明な工

ラストマー組成物（ハイズ値：18%）を得た。

### 実施例 1 2

実施例 1 1 で製造したエラストマー組成物 100 重量部に対して、架橋剤として 2, 2-ビス-[ (3-アミノ-4-フェニルアミノ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン（ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス、ポリマー・ケミストリー編、Vol. 20, 2381~2393 (1982) 記載の方法で合成した) 1.45 重量部をオープンロールにより混練して架橋性エラストマー組成物を調製した。この架橋性エラストマー組成物の加硫性を前記の方法で調べたところ、つぎのとおりであった。

#### 加硫性 (170°C)

最低トルク：0.45 kg

最大トルク：2.90 kg

誘導時間：4.4 分

最適加硫時間：8.7 分

さらにこの架橋性エラストマー組成物を 170°C で 15 分間プレス架橋したのち 204°C で 18 時間、ついで 288°C で 18 時間のオープン架橋を行なって架橋物を製造した。得られた架橋物についても前記と同様に常態物性を測定し、また前記と同様の条件で O-リング (P-24) を作製し、その圧縮永久歪みを測定した。結果はつぎのとおりである。

#### 常態物性

100% モジュラス：2.9 MPa

引張強度：19.4 MPa

伸び：252%

硬度 ( J I S A ) : 74

圧縮永久歪み ( 200 °C, 70 時間, 25 % 圧縮 )

圧縮永久歪み : 15 %

#### 産業上の利用可能性

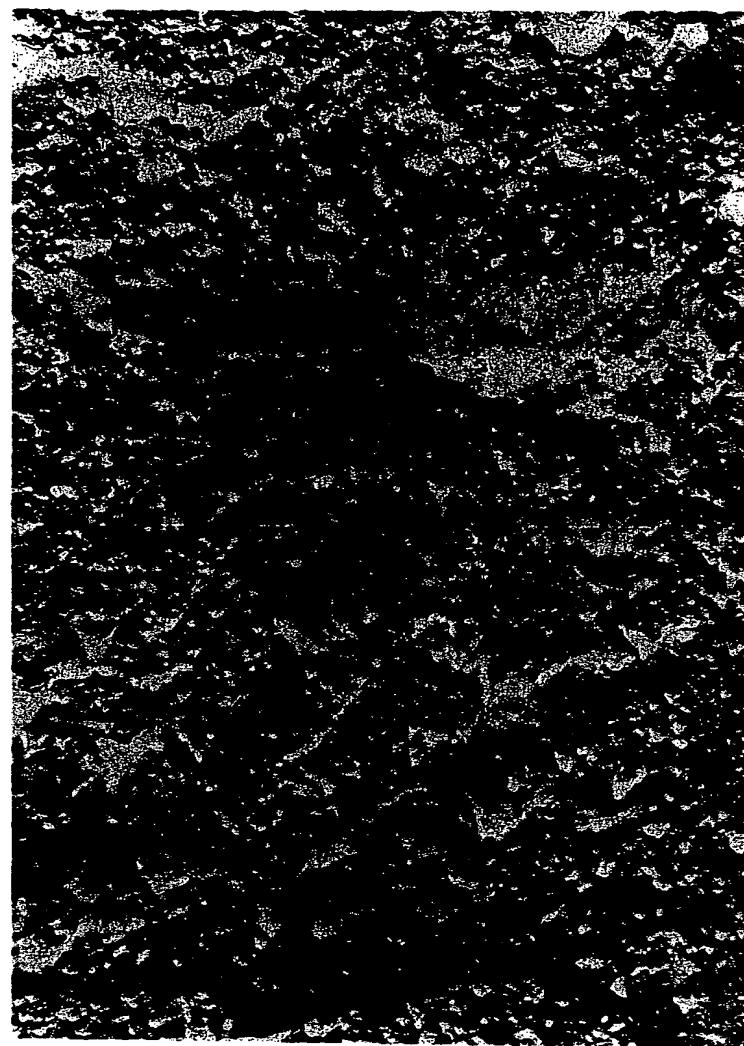
本発明によれば、機械的強度、耐摩耗性、透明性などに優れるエラストマー成形品を与える組成物を提供することができる。

## 請求の範囲

1. エラストマーにフッ素樹脂微粒子が微細に分散している透明なエラストマー組成物。
2. エラストマーにフッ素樹脂微粒子が微細に分散している透明なエラストマー組成物にさらに充填剤が含まれている組成物。
3. エラストマーが含フッ素エラストマーである請求の範囲第1項または第2項記載の組成物。
4. 架橋剤を含む請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の組成物。
5. 透明なエラストマー組成物が、ヘイズ値で50%以下の透明性を有する請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の組成物。
6. エラストマー粒子のエマルションとフッ素樹脂微粒子のエマルションとを混合したのち共凝析する請求の範囲第1項記載の透明なエラストマー組成物の製造法。
7. フッ素樹脂微粒子のエマルションが、平均粒径が20～150nmのフッ素樹脂微粒子のエマルションである請求の範囲第6項記載の製造法。
8. 請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の組成物を加硫成形して得られるエラストマー成形品。
9. 透明である請求の範囲第8項記載のエラストマー成形品。
10. ヘイズ値が50%以下である請求の範囲第9項記載のエラストマー成形品。

1/2

FIG. 1



1  $\mu$ m

2 / 2

FIG. 2



1  $\mu$ m

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06631

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl' C08L27/12, C08K5/00, C08L21/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl' C08L27/12, C08K5/00, C08L21/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
DERWENT WPI/L "TRANSPARENT" in abstract

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP, 11-315180, A (Nippon Mektron K.K.), 16 November, 1999 (16.11.99), Claims; Par. Nos. [0026] to [0030], [0038], [0064] (Family: none)	1-10
X Y	JP, 2-261850, A (NIPPON VALQUA INDUSTRIES, LTD.), 24 October, 1990 (24.10.90), Claims; page 3, upper right column, lines 12 to 18 (Family: none)	1-6, 8-10 7
X Y	JP, 6-283831, A (Rogers Corporation), 07 October, 1994 (07.10.94), Claims DE, 4319045, A1 Claims	1-6, 8-10 7
Y	JP, 61-247966, A (Daikin Industries, Ltd.), 05 November, 1986 (05.11.86), Claims; page 2, upper right column, line 3 to lower left column, line 16 (Family: none)	7

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
14 December, 2000 (14.12.00)Date of mailing of the international search report  
26 December, 2000 (26.12.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/06631

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int C1' C08L27/12, C08K5/00, C08L21/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int C1' C08L27/12, C08K5/00, C08L21/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
DERWENT WPI/Lアブストラクト中の"TRANSPARENT"

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP, 11-315180, A(日本メクトロン株式会社)16. 11月. 1999(16. 11. 99), 特許請求の範囲、【0026】～【0030】、【0038】、【0064】 (ファミリー無し)	1～10
X Y	JP, 2-261850, A(日本バルカーワークス株式会社)24. 10月. 1990(24. 10. 90), 特許請求の範囲、第3頁右上欄12行目～18行目 (ファミリー無し)	1～6, 8～10 7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す  
もの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日  
以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行  
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する  
文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって  
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論  
の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明  
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以  
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに  
よって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 14. 12. 00 国際調査報告の発送日 26.12.00

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
原田 隆興 印

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 6-283831, A(ロジ'ヤース'・コボ'レイジョン) 7.10月. 1994(07. 10. 94), 特許請求の範囲、 DE, 4319045, A1 特許請求の範囲	1~6, 8~10
Y	JP, 61-247966, A(ダイキン工業株式会社) 5.11月. 1986(05. 11. 86), 特許請求の範囲、第2頁右上欄3行目~左下欄16行目 (ファミリー無し)	7

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**